

POWERED BY **Dialog**

New phenyl-pyrazole derivs. - used as insecticides
Patent Assignee: NISSAN CHEM IND LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 5262741	A	19931012	JP 92331827	A	19921211	199345	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 922226 A (19920109)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 5262741	A		33	C07D-231/22	

Abstract:

JP 5262741 A

Phenylpyrazole derivs. of formula (I) are new, where R = 1-4C alkyl, 1-4C haloalkyl, 1-4C alkylsulphonyl, 1-4C haloalkylsulphonyl, 2-5C alkylcarbonyl or 2-5C haloalkylcarbonyl; X = halogen, haloalkyl, NO₂, 1-4C alkylthio, 1-4C alkylsulphinyl or 1-4C alkylsulphonyl; m = 3 or 4; Y = halogen, NO₂, CN, -CO-R₁ or -SO_n-R₂; R₁ = 1-4C alkyl, 1-4C haloalkyl, 1-4C alkoxy, OH or H; R₂ = 1-4C alkyl, 1-10C haloalkyl or phenyl opt. substd. by halogen, haloalkyl, NO₂ or haloalkoxy; n = 0-2; Z = 1-4C alkyl, 1-4C haloalkyl, 1-4C haloalkoxy or NH₂.

In an example, 3-Hydroxy-5-methyl -1-(2,4,6-trichlorophenyl) pyrazole (1.5 g), perfluorohexyl sulphenylchloride (3.6g) and CCl₄ (15 ml) were mixed and refluxed for 10 hours. After work-up procedures, 3-hydroxy -5-methyl-4 -perfluorohexylthio -1-(2,4,6-trichlorophenyl) pyrazole (2.1g) was obtd. NaH (0.07g) was added to a soln. of the above product (0.5g) and DMF (5ml) under ice-cooling to stir 2 hours at room temp. A mixture of CH₃I (0.36g) and DMF (2ml) was added to the reaction soln. under ice-cooling. After work-up procedures, 3-methoxy-5-methyl -4-perfluorohexylthio -1-(2,4,6-trichlorophenyl) pyrazole (0.05g, m.pt. 172-174 deg.C) was obtained.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 9663621

OK

55

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-262741

(43) 公開日 平成5年(1993)10月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 231/22				
A 0 1 N 43/56		A 8930-4H		
C 0 7 D 231/24				
231/32				
231/38				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 33 頁) 最終頁に続く

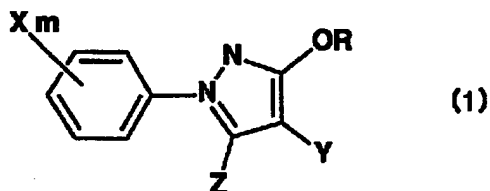
(21) 出願番号	特願平4-331827	(71) 出願人	000003986 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(22) 出願日	平成4年(1992)12月11日	(72) 発明者	小倉 友幸 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平4-2226	(72) 発明者	八木 和生 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平4(1992)1月9日	(72) 発明者	山下 りか 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェニルピラゾール誘導体および有害生物防除剤

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 一般式(1)で表されるフェニルピラゾール誘導体および有害生物防除剤。



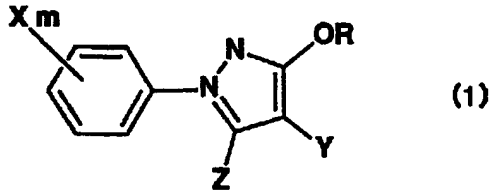
〔式中RはC₁～4アルキル基、C₁～4アルキルスルホニル基、C₂～5アルキルカルボニル基等を表し；Xはハロゲン、-SO₂R²、NO₂等を；Yはハロゲン、NO₂、CN、C₁～4アルコキシカルボニル基等；-SO₂R²等を；ZはC₁～4アルキル基、C₁～4ハロアルコキシ基等を；R²はC₁～4アルキル基を；mは3、4；nは0～2を表す〕

【効果】 上記化合物は多くの農業害虫に対して優れた殺虫活性を有し、かつ哺乳類、魚類及び益虫に対してはほとんど悪影響を及ぼさない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)：

【化1】



【式中、RはC₁～C₄アルキル基、C₁～C₄ハロアルキル基、C₁～C₄アルキルスルホニル基、C₁～C₄ハロアルキルスルホニル基、C₁～C₆アルキルカルボニル基またはC₂～C₆ハロアルキルカルボニル基を表し、Xはハロゲン原子、ハロアルキル基、ニトロ基、C₁～C₄アルキルチオ基、C₁～C₄アルキルスルフィニル基またはC₁～C₄アルキルスルホニル基を表し、mは3または4を表し、Yはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、-CO-R¹（ただし、R¹はC₁～C₄アルキル基、C₁～C₄ハロアルキル基、C₁～C₄アルコキシ基、水酸基または水素原子を表す。）または-
 SO₂R²（ただし、R²はC₁～C₄アルキル基、C₁～C₁₀ハロアルキル基またはハロゲン原子、ハロアルキル基、ニトロ基もしくはハロアルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基を表し、nは0、1または2を表す。）を表し、ZはC₁～C₄アルキル基、C₁～C₄ハロアルキル基、C₁～C₄ハロアルコキシ基またはアミノ基を表す。）で表されるフェニルピラゾール誘導体。

【請求項2】 請求項1記載のフェニルピラゾール誘導体の1種または2種以上を有効成分として含有する有害生物防除剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なフェニルピラゾール誘導体ならびに該誘導体を有効成分として含有する有害生物防除剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、フェニルピラゾール誘導体に関しては特許および文献に記載がある。Arch. Pharm., 321, 879 (1988) および特公昭48-2541号公報には、5-アミノ-3-アルコキシ-1-フェニルピラゾールが記載されている。また、Arch. Pharm., 321, 863 (1988) には、3, 5-ジエトキシ-1-フェニルピラゾールが記載されている。

【0003】 しかし、これらの文献には殺虫・殺ダニ活性は何ら示されていない。さらにこれらの文献に記載されている化合物は、ピラゾールの4位が無置換である。また、Chem. Ber., 118, 403 (1985) には、5-アミノ-4-シアノ-3-メトキシ-1

フェニルピラゾールが記載されているが、殺虫・殺ダニ活性については何ら示されていない。さらに、ピラゾールの1位は無置換フェニル基である。

【0004】 また、特開昭62-228065号公報および特開昭62-273958号公報には殺虫活性を有するフェニルピラゾール誘導体が記載されている。しかし、これらの公報で開示されているフェニルピラゾール誘導体はピラゾール環の3位の置換基がアルキルチオ基、アルキル基、ハロアルキル基、シアノ基等であり、酸素原子で結合した置換基を有するフェニルピラゾール誘導体は全く示されていない。したがって、本発明化合物は、これらの先行技術に包含されない新規化合物である。

【0005】

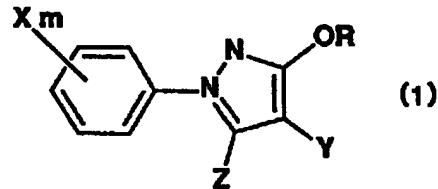
【発明が解決しようとする課題】 殺虫剤の長年にわたる使用により、近年、害虫が抵抗性を獲得し、従来の殺虫剤による防除が困難になっている。また殺虫剤の一部は毒性が高く、あるものは残留性により生態系を乱しつつある。よって低毒性かつ低残留性の新規な殺虫剤の開発が常に期待されている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は一般式(1)：

【0007】

【化2】



【0008】 【式中、RはC₁～C₄アルキル基、C₁～C₄ハロアルキル基、C₁～C₄アルキルスルホニル基、C₁～C₄ハロアルキルスルホニル基、C₂～C₆アルキルカルボニル基またはC₂～C₆ハロアルキルカルボニル基を表し、Xはハロゲン原子、ハロアルキル基、ニトロ基、C₁～C₄アルキルチオ基、C₁～C₄アルキルスルフィニル基またはC₁～C₄アルキルスルホニル基を表し、mは3または4を表し、Yはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、-CO-R¹（ただし、R¹はC₁～C₄アルキル基、C₁～C₄ハロアルキル基、C₁～C₄アルコキシ基、水酸基または水素原子を表す。）または-
 SO₂R²（ただし、R²はC₁～C₄アルキル基、C₁～C₁₀ハロアルキル基またはハロゲン原子、ハロアルキル基、ニトロ基もしくはハロアルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基を表し、nは0、1または2を表す。）を表し、ZはC₁～C₄アルキル基、C₁～C₄ハロアルキル基、C₁～C₄ハロアルコキシ基またはアミノ基を表す。）で表されるフェニルピラゾール誘導体および該誘導体の1種または2種以上を有効成分として含有する有害生物防除剤に関するも

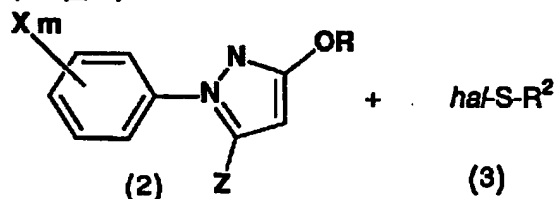
のである。

【0009】本発明化合物は極めて低い薬剤濃度で各種の有害生物に対して効力を示す。その有害生物としては、例えば、ツマグロヨコバイ、トビイロウンカ、モモアカアブラムシ、ニジュウヤホシテントウ、ハスモンヨトウ、コブノメイガ、コナガ等の農業害虫、ナミハダニ、ミカンハダニ、カンザワハダニ等のハダニ類、アカイエカ、イエバイ、チャバネゴキブリ、アリ、ノミ、シラミ等の衛生害虫、コクゾウムシ、コクヌストモドキ、スジマダラメイガ等の貯穀害虫、シロアリのような家屋害虫、ダニ、ノミ、シラミ等の家畜害虫、コナダニ、ヒョウヒダニ、ツメダニ等の屋内塵性ダニ、ナメクジ、カタツムリ等の軟体動物等が挙げられる。

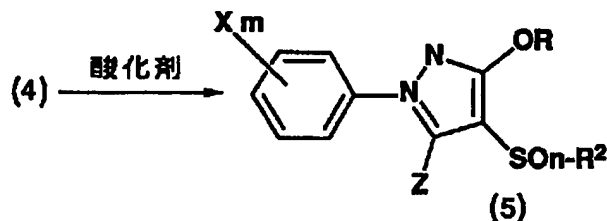
*

〔A法〕

(工程1)



(工程2)



【0013】上記式中、 X , m , R , Z , R^2 および n は前記と同じ意味を表し、 hal はハロゲン原子を表す。また、一般式 (4) および一般式 (5) で表される化合物は本発明化合物である。更に詳しくは、A法は工程1においてピラゾール誘導体 (2) とスルフェニルハライド類 (3) を不活性な溶媒中で反応させることにより一般式 (4) で表される本発明化合物を製造し、さらに工程2において一般式 (4) で表される化合物をm-クロロ過安息香酸あるいは過酸化水素などの酸化剤と反応させることにより、一般式 (5) で表される本発明化合物が製造できることを示す。

【0014】A法において用いられる溶媒としては、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジク

*【0010】すなわち、本発明化合物は直翅目、半翅目、鱗翅目、鞘翅目、膜翅目、双翅目、シロアリ目およびダニ・シラミ類の害虫を低濃度で有効に防除できる。一方、本発明化合物は哺乳類、魚類、甲殻類および益虫に対してはほとんど悪影響がない極めて有用な化合物であることを見出し、本発明を完成した。この効果については、後に記載した生物試験例において具体的に記載した。

【0011】本発明化合物は、多数の方法により製造できる。これらの方法は例えば下記の如くである。

【0012】

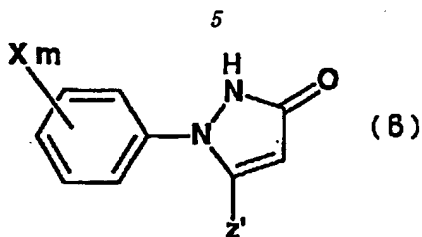
【化3】

ロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、アセトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。反応温度は -30° から反応混合物の還流温度までの任意の温度を設定できる。

【0015】一般式 (2) で表される化合物は、Arch. Pharm., 321, 879 (1988), Arch. Pharm., 321, 863 (1988) 等に記載された方法に準じて合成できる。

【0016】

【化4】



【0017】また、薬学雑誌, 87, 42 (1967) および J. Am. Chem. Soc., 65, 53 (1943) に記載の方法に準じて合成できる一般式 (6)

(X および m は前記と同じ意味を表し、Z' は低級アルキル基またはアミノ基を表す。) で表される化合物を塩基存在下、不活性溶媒中で、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、2, 2, 2-トリフルオロエチルアイオダイド、臭化メチル、臭化エチル、塩化メチル、ジブロモジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン等のアルキルハライド、ジエチル硫酸、ジメチル硫酸等のジアルキル硫酸、テトラフルオロエチレン等の沸化オレフィン、塩化アセチル等の酸クロライド、無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸等の酸無水物、メタンスルホンクロライド等のスルホン酸クロライド、トリフルオロメタン、スルホン酸無水物等のスルホン酸無水物、アルキルスルホネート、アルキルトシレート、ハロアルキルスルホネートまたはハロアルキルトシレート等と反応させることにより一般式 (2) で表されるピラゾール誘導体を

6

合成することもできる。

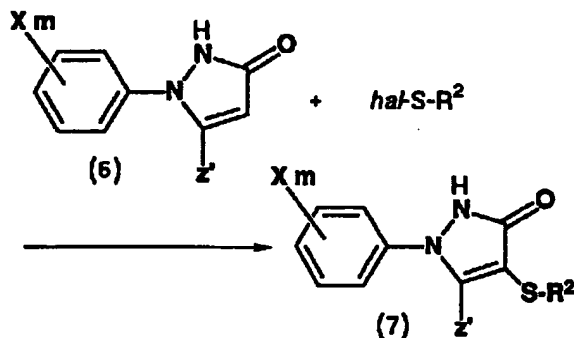
【0018】用いられる塩基としてはナトリウムエトキシド、ナトリウムメトキシド、t-ブトキシカリウム等のアルカリ金属アルコキシド類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基または水素化ナトリウム等が挙げられる。

【0019】溶媒としてはメタノール、エタノール等の低級アルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル、ジメチルスルホキシドまたはこれらの混合溶媒等が挙げられる。場合によっては、これらの溶媒と水との混合溶媒も用いる事ができ、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩を触媒として添加する事により好結果が得られる場合もある。

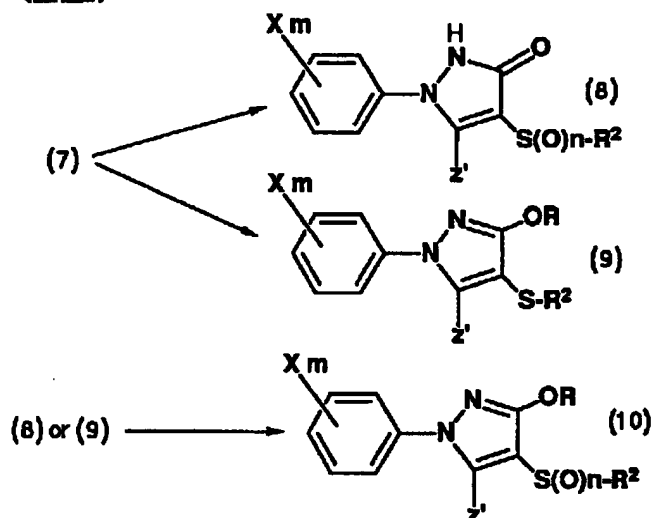
【0020】

【化5】

7
[B法]
(工程1)



(工程2)



【0021】上記式中、X、Z'、m、n、hal、RおよびR'は前記と同じ意味を表す。B法は、一般式(6)で表される化合物とスルフェニルハライドを反応させて一般式(7)で表されるピラゾロン誘導体を得、さらに工程2において酸化、次いで塩基存在下アルキル化、アシル化、アルキルスルホニル化、ハロアルキルスルホニル化あるいはハロアルキル化する事によって、一般式(10)で表される本発明化合物が合成できることを表す。また、工程2においては、この順序を逆にすることも可能である。

【0022】B法において用いられる溶媒としてはメタノール、エタノール等の低級アルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル、ジメチルスルホキシドまたはこれらの混合溶媒等が挙げられる。場合によっては、これらの溶媒と水との混

合溶媒も用いる事ができ、テトラ-n-ブチルアンモニウムプロマイド等の4級アンモニウム塩を触媒として添加する事により好結果が得られる場合もある。

【0023】用いられる塩基としてはナトリウムエトキシド、ナトリウムメトキシド、t-ブトキシカリウム等のアルカリ金属アルコキシド類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基または水素化ナトリウム等が挙げられる。酸化剤としてはm-クロロ過安息香酸あるいは過酸化水素などが挙げられる。

【0024】アルキル化剤としてはヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化メチル、臭化エチル、塩化メチル等のアルキルハライド、ジメチル硫酸あるいはジエチル硫酸等のジアルキル硫酸、アルキルスルホネート類またはアルキルトシレート類等が使用できる。アシル化剤としては例えば塩化アセチル、無水酢酸、トリフルオロ酢酸等が使用できる。

【0025】ハロアルキル化剤としては例えば2,2,2-トリフルオロエチルアイオダイド、ジプロモジフル

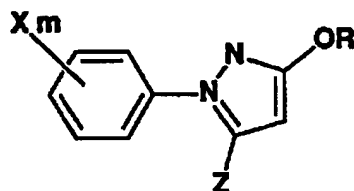
オロメタン、クロロジフルオロメタン等のアルキルハライド、テトラフルオロエチレン等の沸化オレフィンまたはハロアルキルスルホネート類が使用できる。アルキルスルホニル化剤としては例えばメタンスルホニルクロライド等が挙げられる。ハロアルキルスルホニル化剤とし*

*では例えばトリフルオロメタンスルホン酸無水物などが使用できる。

【0026】

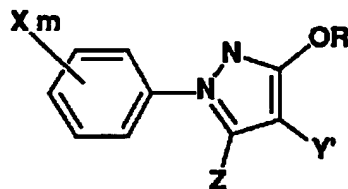
【化6】

【C法】



(2)

ニトロ化
ハロゲン化
ホルミル化
アシル化



(11)

【0027】上記式中 X , m , R および Z は前記と同じ意味を表し、 Y' はニトロ基、ハロゲン原子、ホルミル基、アルキルカルボニル基またはハロアルキルカルボニル基を表す。C法は一般式(2)で表されるピラゾール誘導体を必要ならば適当な不活性溶媒中でニトロ化、ハロゲン化あるいはアシル化することによって一般式(11)で表される本発明化合物が製造できることを示す。ニトロ化剤としては例えば混酸等が使用できる。

【0028】ハロゲン化剤としては例えば塩素、臭素、 N -ブロモスクシミド、 N -クロルスチミドあるいは一塩化ヨウ素などが使用できる。ホルミル化剤としては例えばオキシ塩化リン-ジメチルホルムアミド等の

ヴィルスマイヤー試剤が使用できる。アシル化剤としては例えば塩化アセチル等の酸塩化物あるいはトリフルオロ酢酸無水物等の酸無水物が使用でき、無水塩化アルミニウム、無水塩化第二鉄あるいは四塩化チタン等のルイス酸を解媒として用いる。

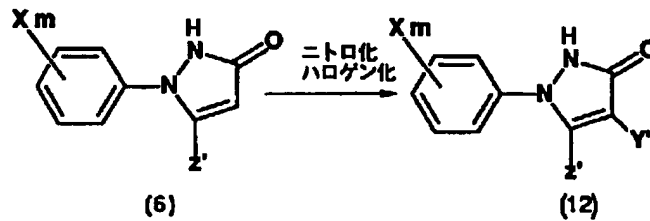
【0029】C法において使用できる溶媒としては、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、二硫化炭素、ニトロベンゼン、あるいは酢酸などが挙げられる。反応温度についてはA法に準ずる。

【0030】

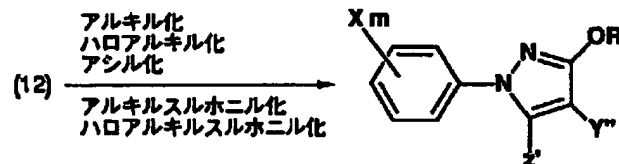
【化7】

11
[D法]
(工程1)

12



(工程2)



【0031】上記式中、X、m、Z' およびRは前記と同じ意味を表し、Y'' はハロゲン原子あるいはニトロ基を表す。D法は、一般式(6)で表されるピラゾロン誘導体を必要ならば適当な不活性溶媒中でニトロ化あるいはハロゲン化することにより一般式(12)で表される化合物を合成し、次いでアルキル化、アシル化、アルキルスルホン化あるいはハロアルキルスルホン化することにより一般式(13)で表される本発明化合物を合成する方法を示す。

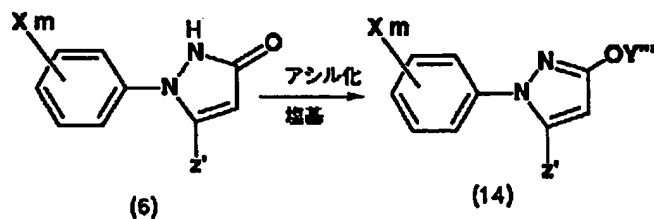
【0032】工程1におけるニトロ化剤、ハロゲン化剤、溶媒および反応温度等は〔C法〕で記述したものに準ずる。工程2におけるアルキル化剤、ハロアルキル化剤、アシル化剤、アルキルスルホニル化剤、ハロアルキルスルホニル化剤、溶媒および反応温度は〔B法〕で記述したものに準ずる。

【0033】

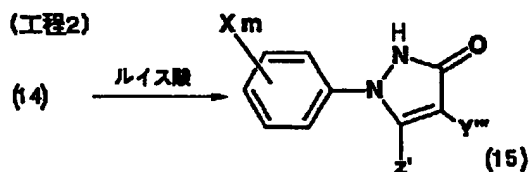
【化8】

13
【E法】
(工程1)

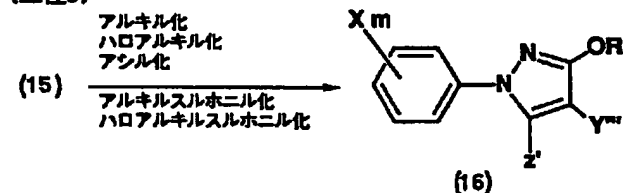
14



(工程2)



(工程3)



【0034】上記式中、 X , m , Z' , R は前記と同じ意味を表し、 Y^m はアルキルカルボニル基またはハロアルキルカルボニル基を表す。E法は、一般式(6)で表されるピラゾロン誘導体を必要ならば不活性溶媒中塩基の存在下でアシル化して一般式(14)で表されるピラゾール誘導体を得た後、これに不活性溶媒中ルイス酸を作用させることにより一般式(15)で表される化合物を合成し、さらにこれをアルキル化、ハロアルキル化、アシル化、アルキルスルホニル化あるいはハロアルキルスルホニル化することによって一般式(16)で表される本発明化合物が製造できることを示す。

【0035】工程1においてアシル化剤としては例えば塩化アセチル等の酸ハロゲン化物またはトリフルオロ酢

酸無水物、無水酢酸等の酸無水物が使用できる。溶媒および反応温度は【B法】工程2で記述したものに準ずる。工程2においてルイス酸としては例えば無水塩化アルミニウム、無水塩化第二鉄、四塩化チタン等が使用できる。溶媒としては例えば塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類または二硫化炭素などが使用でき、反応温度は -30°C から 300°C まで任意に設定できる。工程3におけるアルキル化剤、ハロアルキル化剤、アシル化剤、アルキルスルホニル化剤、ハロアルキルスルホニル化剤、溶媒および反応温度は【B法】工程2で記述したものに準ずる。

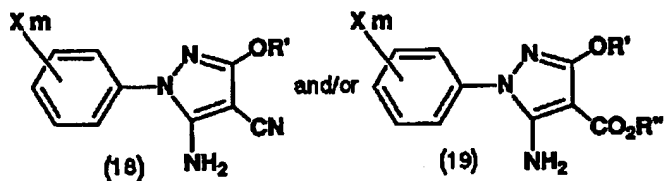
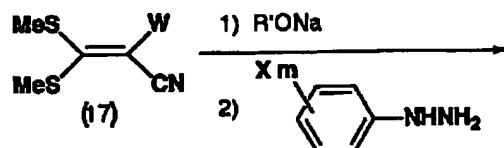
【0036】

【化9】

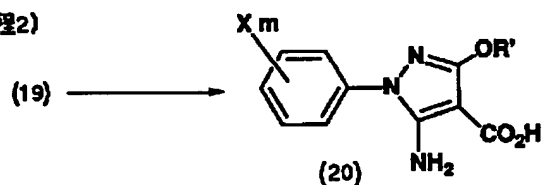
15

16

(F法)
(工程1)



(工程2)



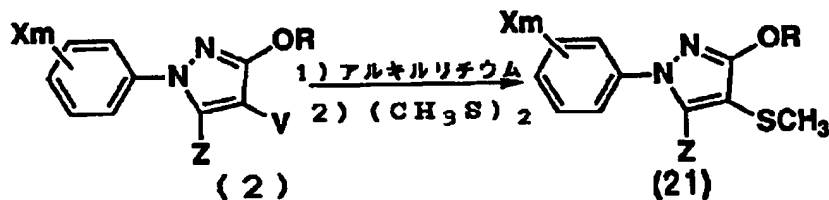
【0037】上記式中Xおよびmは前記と同じ意味を表し、Wはシアノ基または低級アルキルキシルカルボニル基を表し、R' およびR'' は低級アルキル基を表す。F法は一般式(17)で表されるケテンジチオアセタール誘導体をナトリウムアルキシドで処理し、次いでフェニルヒドラジン誘導体を反応させることにより一般式(18)および(17)で表される本発明化合物が得られることを示す。さらに一般式(19)で表される本発明化

合物は、加水分解することにより、一般式(20)で表されるピラゾールカルボン酸誘導体に導くことができる。一般式(20)で表される化合物も本発明化合物に含まれる。工程1における溶媒および反応温度は〔B法〕で記述したものに準ずる。

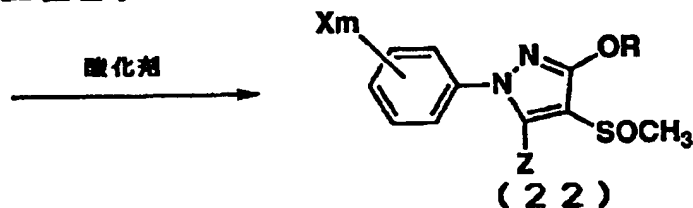
【0038】

【化10】

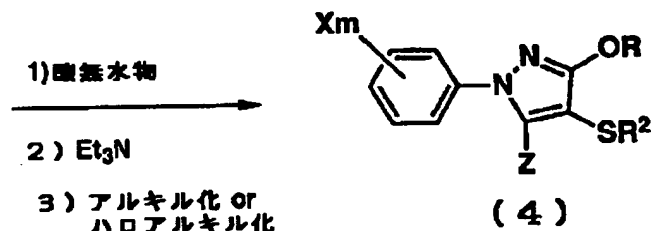
17
[G 法]
(工程 1)



(工程 2)



(工程 3)



【0039】上式中Vは、臭素、ヨウ素または水素原子を表し、X、R、Z、R² およびmは前記と同じ意味を表す。G法は一般式(2)で表されるピラゾール誘導体をn-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、メチルリチウム等のアルキルリチウムで処理し、次いでジメチルジスルフィドと反応させることにより一般式(21)で表される本発明化合物が得られることを示す。さらに一般式(21)で表される化合物を酸化剤で処理し一般式(21)で表される化合物を得た後、これを無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸等の酸無水物と反応させ、次いでトリエチルアミンで処理後、アルキル化あるいはハロアルキル化することにより一般式(22)で表される本発明化合物が得られることを示す。

【0040】工程1で用いられる溶媒としてはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、n-ヘキサン等の炭化水素類が望ましい。また、工程2における酸化剤および溶媒としてはA法で記述したものに準ずる。工程3において用いられる溶媒としてはB法で記述したものに準ずる。アルキル化剤としては、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル等のアルキルハライド類およびジメチル硫酸、ジエチル硫酸等のジアルキル硫酸類を用いることができる。また、ハロアルキル化剤としてはジプロモ

ジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン等の弗化アルカン類、テトラフルオロエチレン等の弗化オレフィン類およびS-トリフルオロメチルジベンゾチオフェニウムトリフレートなどを用いることができ、B法で述べた塩基存在下で反応することによって好結果が得られる。

【0041】製造法において、各反応物質のモル比には特に制限はないが、等モル又はそれに近い比率で反応を行なうのが有利である。本発明化合物を精製する必要がある場合は、再結晶、カラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー等の任意の精製方法によって分離、精製することができる。

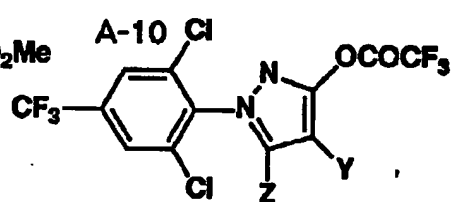
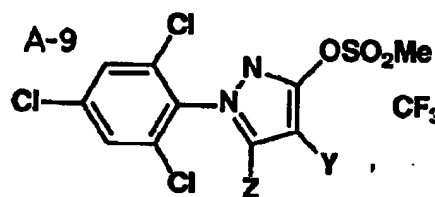
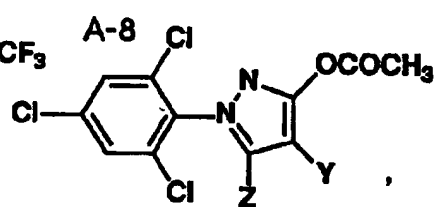
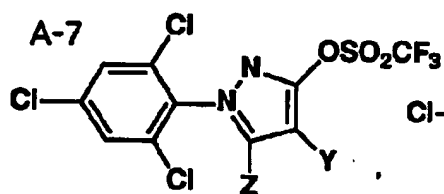
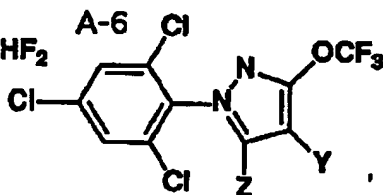
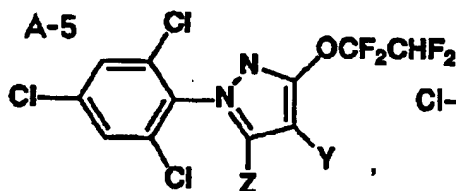
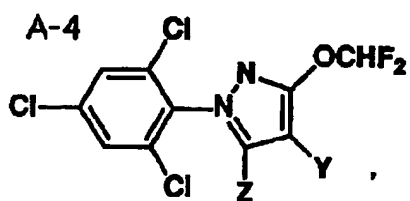
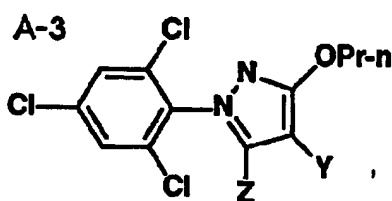
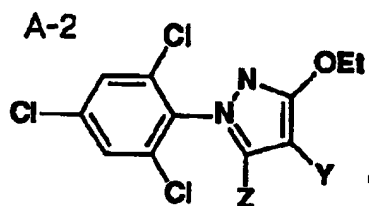
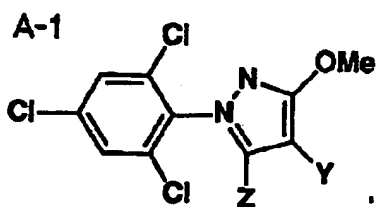
【0042】尚、本発明に包含される化合物の中で不斉炭素原子を有する化合物の場合には、光学活性な化合物(+)体および(-)体が含まれる。更に、立体配置異性体が存在する場合には、シス体およびトランス体が含まれる。本発明に包含される化合物としては、例えば第1表および第2表に示す化合物が挙げられるが、第1表および第2表の化合物は例示のためのものであって、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、表中の記号はそれぞれ以下の意味を表す。

【0043】Me:メチル基, Et:エチル基, Pr:プロピル基, Bu:ブチル基, n:ノルマル, i:イソ, t:ターシャリー

〔第1表〕
〔0044〕

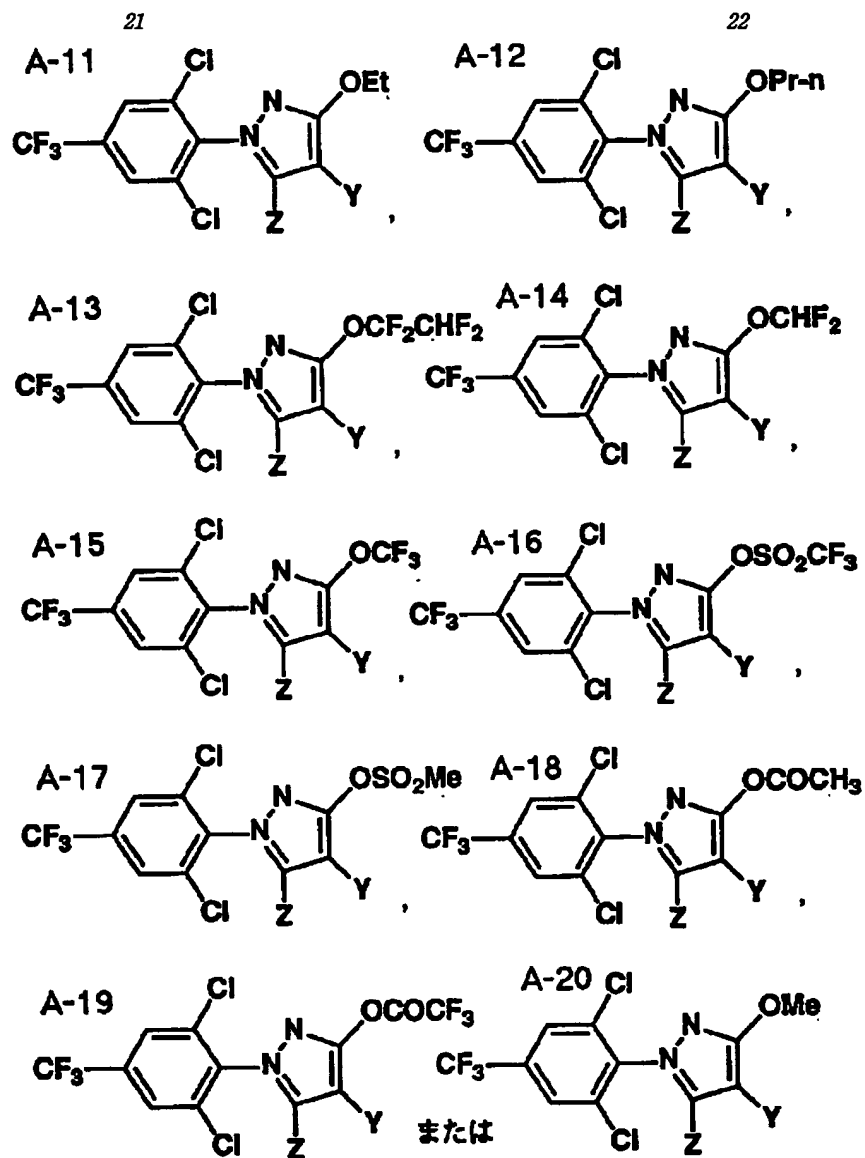
*〔化11〕

*



〔0045〕

〔化12〕



で表される化合物

【0046】

【表1】

(13)

特開平5-262741

23

Y	Z
NO ₂	Me
NO ₂	Et
NO ₂	Pr
NO ₂	Bu
NO ₂	CF ₃
NO ₂	C ₂ F ₅
NO ₂	C ₃ F ₇
NO ₂	OMe
NO ₂	OBt
NO ₂	OPr
NO ₂	OCF ₃
NO ₂	OCHF ₃
NO ₂	OCBrF ₂
NO ₂	OCH ₂ CF ₃
NO ₂	OCF ₂ CHF ₂
NO ₂	NH ₂
Cl	Me
Cl	Et
Cl	Pr
Cl	CF ₃
Cl	NH ₂

【0047】

【表2】

24

第 1 表 (続き)

Y	Z
Br	Me
Br	Et
Br	CF ₃
Br	C ₂ F ₅
Br	C ₃ F ₇
Br	OMe
Br	OBu
Br	OCF ₃
Br	OCHF ₃
Br	OCBrF ₂
Br	OCH ₂ CF ₃
Br	NH ₂
I	Me
I	CF ₃
I	NH ₂
I	OCHF ₃
SMe	Me
SMe	Et
SMe	CF ₃
SMe	NH ₂
SMe	OMe
SMe	OCHF ₃

10

20

【0048】

【表3】

(14)

特開平5-262741

25
第 1 表 (続き)

Y	Z
SMe	OCF ₂ CHF ₂
SBt	Me
SBt	CF ₃
SBt	NH ₂
SBt	OCHF ₂
SBt	OCF ₂ CHF ₂
SPr	Me
SPr	CF ₃
SPr	NH ₂
SPr-l	Me
SPr-l	NH ₂
SBu	Me
SBu	NH ₂
SBu-l	Me
SBu-l	NH ₂
SBu-s	Me
SBu-s	NH ₂
SBu-t	Me
SBu-t	NH ₂
SOMe	Me
SOMe	CF ₃
SOMe	NH ₂

【0049】

【表4】

26
第 1 表 (続き)

Y	Z
SOMe	OCHF ₂
SOBt	NH ₂
SOBt	Me
SOBt	CF ₃
SOPr	NH ₂
SOPr	Me
SOPr	CF ₃
SOPr-l	NH ₂
SOPr-l	Me
SOPr-l	CF ₃
SOBu-s	NH ₂
SOBu-s	CF ₃
SOBu-t	Me
SOBu-t	OCHF ₂
SOBu-t	NH ₂
SO ₂ Me	Me
SO ₂ Me	CF ₃
SO ₂ Me	OCHF ₂
SO ₂ Et	NH ₂
SO ₂ Et	Me
SO ₂ Et	OCHF ₂
SO ₂ Pr	Me

10

20

【0050】

【表5】

(15)

特開平5-262741

27
第 1 表 (続き)

Y	Z
SO ₂ Pr	CF ₃
SO ₂ Pr-i	Me
SO ₂ Pr-i	CF ₃
SO ₂ Bu	NH ₂
SO ₂ Bu	Me
SO ₂ Bu-i	CF ₃
SO ₂ Bu-i	OCHF ₂
SO ₂ Bu-s	Me
SO ₂ Bu-s	OCHF ₂
SO ₂ Bu-t	NH ₂
SO ₂ Bu-t	Me
SO ₂ Bu-t	CF ₃
SCF ₃	Me
SCF ₃	CF ₃
SCF ₃	C ₂ F ₅
SCF ₃	OMe
SCF ₃	Bt
SCF ₃	OBu
SCF ₃	OCF ₃
SCF ₃	OCHF ₂
SCF ₃	OCBrF ₂
SCF ₃	OCF ₂ CHF ₃

【0051】

【表6】

28
第 1 表 (続き)

Y	Z
SCF ₃	NH ₂
SOCF ₃	Me
SOCF ₃	Bt
SOCF ₃	CF ₃
SOCF ₃	C ₂ F ₅
SOCF ₃	OMe
SOCF ₃	OBt
SOCF ₃	OPr-n
SOCF ₃	OCF ₃
SOCF ₃	OCHF ₂
SOCF ₃	OCBrF ₂
SOCF ₃	OCF ₂ CHF ₃
SOCF ₃	NH ₂
SO ₂ CF ₃	Me
SO ₂ CF ₃	Bt
SO ₂ CF ₃	CF ₃
SO ₂ CF ₃	C ₂ F ₅
SO ₂ CF ₃	OMe
SO ₂ CF ₃	OCHF ₂
SO ₂ CF ₃	OCBrF ₂
SO ₂ CF ₃	OCF ₂ CHF ₃
SO ₂ CF ₃	NH ₂

【0052】

【表7】

(16)

特開平5-262741

第 1 表 (続き)

Y	Z
SCClF ₂	NH ₂
SCClF ₂	Me
SCClF ₂	CF ₃
SCClF ₂	OMe
SCClF ₂	OCHF ₂
SOCClF ₂	NH ₂
SOCClF ₂	Me
SOCClF ₂	CF ₃
SOCClF ₂	OMe
SOCClF ₂	OCHF ₂
SO ₂ CClCF ₂	NH ₂
SO ₂ CClCF ₂	Me
SO ₂ CClCF ₂	CF ₃
SCCl ₂ F	Me
SCCl ₂ F	CF ₃
SCCl ₂ F	NH ₂
SCCl ₂ F	OCHF ₂
SOCCl ₂ F	Me
SOCCl ₂ F	CF ₃
SOCCl ₂ F	NH ₂
SO ₂ CCl ₂ F	Me
SO ₂ CCl ₂ F	CF ₃

【0053】

【表8】

第 1 表 (続き)

Y	Z
SCBrF ₂	NH ₂
SCBrF ₂	CF ₃
SCBrF ₂	OCHF ₂
SCBrF ₂	Me
SOCCrF ₂	NH ₂
SOCCrF ₂	OCHF ₂
SOCCrF ₂	Me
SOCCrF ₂	CF ₃
SO ₂ CCrF ₂	NH ₂
SO ₂ CCrF ₂	OCHF ₂
SO ₂ CCrF ₂	Me
SO ₂ CCrF ₂	CF ₃
SCCHF ₂	Me
SCCHF ₂	NH ₂
SCCHF ₂	CF ₃
SOCHF ₂	Me
SOCHF ₂	NH ₂
SO ₂ CHF ₂	Me
SO ₂ CHF ₂	NH ₂
SCF ₂ CHF ₂	Me
SCF ₂ CHF ₂	NH ₂
SOCF ₂ CHF ₂	Me

【0054】

【表9】

(17)

特開平5-262741

31
第 1 表 (続き)

Y	Z
SOCl ₂ CH ₂	NH ₂
SO ₂ CF ₂ CH ₂	Me
SO ₂ CF ₂ CH ₂	CF ₃
SCF ₃ CH ₂ CF ₃	Me
SCF ₃ CH ₂ CF ₃	NH ₂
SOCl ₂ CH ₂ CF ₃	Me
SOCl ₂ CH ₂ CF ₃	CF ₃
SO ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₃	Me
SO ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₃	NH ₂
SCF ₃ CH ₂ CF ₃ (CF ₃) ₂	CF ₃
SOCl ₂ CH ₂ CF ₃ (CF ₃) ₂	Me
SOCl ₂ CH ₂ CF ₃ (CF ₃) ₂	NH ₂
SO ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₃ (CF ₃) ₂	Me
SC ₂ F ₅	Me
SC ₂ F ₅	NH ₂
SOC ₂ F ₅	Me
SO ₂ C ₆ F ₁₁	CF ₃
SO ₂ C ₆ F ₁₁	Me
SO ₂ C ₆ F ₁₁	NH ₂
SOCl ₂	Me
SOCl ₂	NH ₂
SC ₂ H ₅	NH ₂
SC ₂ H ₅	Me

【0055】

【表10】

32
第 1 表 (続き)

Y	Z
SOC ₂ H ₅	NH ₂
SOC ₂ H ₅	Me
SO ₂ C ₆ H ₅	NH ₂
SO ₂ C ₆ H ₅	Me
SC ₂ H ₄ -4-Cl	NH ₂
SC ₂ H ₄ -4-Cl	Me
SOC ₂ H ₄ -4-Cl	NH ₂
SOC ₂ H ₄ -4-Cl	Me
SO ₂ C ₆ H ₄ -4-Cl	NH ₂
SO ₂ C ₆ H ₄ -4-Cl	Me
SC ₂ H ₄ -4-CF ₃	NH ₂
SC ₂ H ₄ -4-CF ₃	Me
SOC ₂ H ₄ -4-CF ₃	CF ₃
SOC ₂ H ₄ -4-CF ₃	CF ₃
SOC ₂ H ₄ -4-CF ₃	Me
SOC ₂ H ₄ -4-CF ₃	NH ₂
SO ₂ C ₆ H ₄ -4-CF ₃	NH ₂
SO ₂ C ₆ H ₄ -4-CF ₃	Me
SO ₂ C ₆ H ₄ -4-CF ₃	CF ₃
SO ₂ C ₆ H ₄ -4-CF ₃	OCHF ₃
SC ₂ H ₄ -3-CF ₃	NH ₂

【0056】

【表11】

(18)

特開平5-262741

33
第 1 表 (続き)

Y	Z
SC ₆ H ₄ -3-CF ₃	Me
SOC ₆ H ₄ -3-CF ₃	NH ₂
SOC ₆ H ₄ -3-CF ₃	Me
SO ₂ C ₆ H ₄ -3-CF ₃	NH ₂
SO ₂ C ₆ H ₄ -3-CF ₃	Me
SC ₆ H ₄ -4-OCF ₃	NH ₂
SC ₆ H ₄ -4-OCF ₃	Me
SOC ₆ H ₄ -4-OCF ₃	NH ₂
SOC ₆ H ₄ -4-OCF ₃	Me
SO ₂ C ₆ H ₄ -4-OCF ₃	NH ₂
SO ₂ C ₆ H ₄ -4-OCF ₃	Me
SC ₆ H ₄ -2-Cl	Me
SC ₆ H ₄ -2-CF ₃	Me
SOC ₆ H ₄ -2-CF ₃	NH ₂
SO ₂ C ₆ H ₄ -2-CF ₃	Me
SC ₆ H ₄ -4-Br	Me
SOC ₆ H ₄ -4-Br	Me
SO ₂ C ₆ H ₄ -4-Br	Me
SC ₆ H ₄ -4-F	Me
SOC ₆ H ₄ -4-F	Me
SO ₂ C ₆ H ₄ -4-F	NH ₂
SC ₆ H ₄ -4-NO ₂	Me

【0057】

【表12】

34
第 1 表 (続き)

Y	Z
SOC ₆ H ₄ -4-NO ₂	Me
SO ₂ C ₆ H ₄ -4-NO ₂	Me
SC ₆ H ₄ -4-I	Me
SOC ₆ H ₄ -4-I	Me
SO ₂ C ₆ H ₄ -4-I	NH ₂
SC ₆ H ₃ -3,4-Cl ₂	Me
SOC ₆ H ₃ -3,4-Cl ₂	NH ₂
SO ₂ C ₆ H ₃ -3,4-Cl ₂	CF ₃
SC ₆ H ₃ -2,4-F ₂	Me
SOC ₆ H ₃ -2,4-F ₂	Me
SO ₂ C ₆ H ₃ -2,4-F ₂	Me
SC ₆ H ₃ -2-Cl-4-NO ₂	Me
SOC ₆ H ₃ -2-Cl-4-NO ₂	Me
SO ₂ C ₆ H ₃ -2-Cl-4-NO ₂	NH ₂
CN	Me
CN	NH ₂
COOMe	Me
COOMe	NH ₂
COOBt	NH ₂
COOPr-n	NH ₂
COOBu-n	NH ₂
COOBu-t	Me

【0058】

【表13】

(19)

特開平5-262741

36

35
第 1 表 (続き)

[0060]
[化13]

Y	Z
COOH	NH ₂
COOH	Me
CHO	Me
CHO	NH ₂
CHO	CF ₃
CHO	OCHF ₂
COMe	Me
COMe	NH ₂
COEt	OCHF ₂
COPr-n	CF ₃
COBu-t	NH ₂
COBu-t	Me
COBu-t	CF ₃
COBu-t	OMe
COCF ₃	Me
COCF ₃	NH ₂
COCF ₃	CF ₃
COCF ₃	OCHF ₂
COCH ₂ Br	Me
COCH ₂ Br	CF ₃
COCH ₂ Cl	Me
COCH ₂ Cl	CF ₃

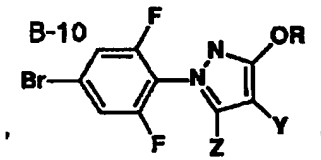
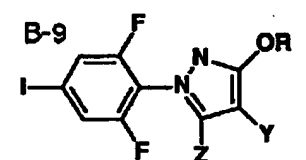
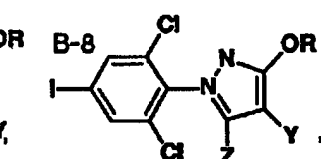
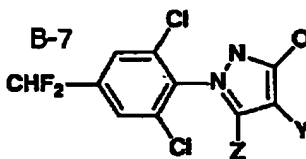
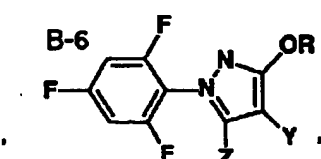
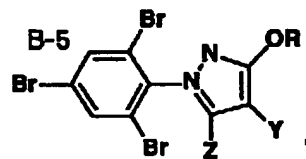
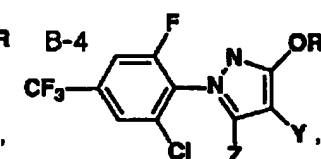
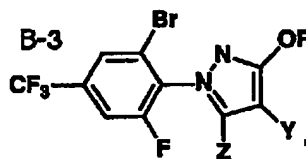
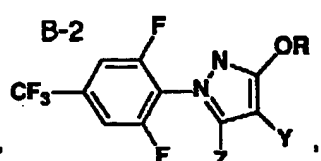
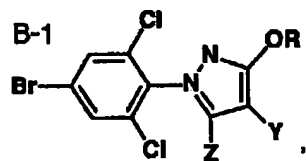
10

20

[0059] [第2表]

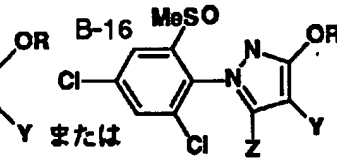
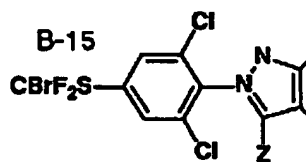
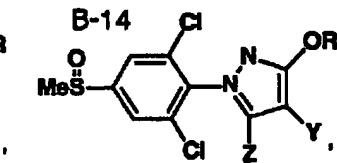
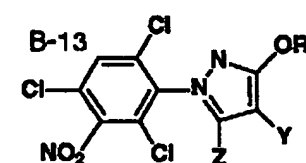
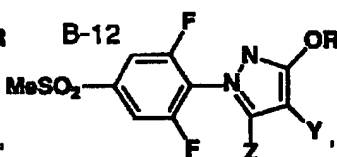
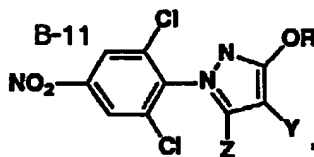
37

38



【0061】

* * 【化14】



または

で表される化合物

【0062】

【表14】

39 R	Y	40 Z
Me	NO ₂	Me
Me	Br	Me
Me	SMe	Me
Me	SCF ₃	Me
Me	SO ₂ CF ₃	Me
Me	SOCF ₃	Me
Me	SC ₆ H ₄ -4-CF ₃	Me
Me	SO ₂ C ₆ H ₄ -4-CF ₃	Me
Me	NO ₂	NH ₂
Me	SCF ₃	NH ₂
Me	SO ₂ CF ₃	NH ₂
Me	SOCF ₃	NH ₂
Et	NO ₂	Me
Et	Br	Me
Et	SMe	Me
Et	SCF ₃	Me
Et	SO ₂ CF ₃	Me
Et	SOCF ₃	Me
Et	SCF ₃	NH ₂
Et	SO ₂ CF ₃	NH ₂
Et	SOCF ₃	NH ₂

【0063】

【表15】

第 2 表 (続き)

R	Y	Z
n-Pr	NO ₂	Me
n-Pr	Br	Me
n-Pr	SMe	Me
n-Pr	SCF ₃	Me
n-Pr	SO ₂ CF ₃	Me
n-Pr	SOCF ₃	NH ₂
i-Pr	SC ₆ H ₄ -4-CF ₃	Me
i-Pr	SO ₂ C ₆ H ₄ -4-CF ₃	Me
i-Pr	NO ₂	NH ₂
i-Pr	SCF ₃	NH ₂
n-Bu	SO ₂ CF ₃	NH ₂
n-Bu	SOCF ₃	NH ₂
n-Bu	NO ₂	Me
i-Bu	Br	Me
i-Bu	SMe	Me
i-Bu	SCF ₃	Me
t-Bu	SO ₂ CF ₃	Me
CHF ₃	SOCF ₃	Me
CHF ₃	SCF ₃	NH ₂
CHF ₃	SO ₂ CF ₃	NH ₂
CHF ₃	SOCF ₃	NH ₂

41

CHF₂NO₂

Me

42

【0064】

* * 【表16】
第 2 表 (続き)

R	Y	Z
CHF ₂	SC ₆ H ₄ -4-CF ₃	Me
CF ₂ CHF ₂	Br	Me
CF ₂ CHF ₂	SMe	Me
CF ₂ CHF ₂	SCF ₃	Me
CF ₂ CHF ₂	SO ₂ CF ₃	Me
CF ₂ CHF ₂	SOCF ₃	NH ₂
CF ₂ CHF ₂	SC ₆ H ₄ -4-CF ₃	Me
CF ₂ CHF ₂	SO ₂ C ₆ H ₄ -4-CF ₃	Me
CF ₂ CHF ₂	NO ₂	Me
CF ₂ CHF ₂	SCF ₃	NH ₂
CF ₂ CHF ₂	SO ₂ CF ₃	NH ₂
CF ₂ CHF ₂	SOCF ₃	NH ₂
CF ₂ CHF ₂	NO ₂	Me
CF ₂ CHF ₂ (CF ₃) ₂	NO ₂	Me
CF ₂ CHF ₂ (CF ₃) ₂	SMe	Me
CF ₂ CHF ₂ (CF ₃) ₂	SCF ₃	Me
CF ₂ CHF ₂ (CF ₃) ₂	SO ₂ CF ₃	Me
CF ₂ CHF ₂ (CF ₃) ₂	SOCF ₃	Me
CF ₃	SCF ₃	NH ₂
CF ₃	SO ₂ CF ₃	NH ₂
CF ₃	SOCF ₃	NH ₂
CF ₃	NO ₂	Me

【0065】

【表17】
第 2 表 (続き)

R	Y	Z
CF ₃	SO ₂ CF ₃	Me
CBrF ₂	Br	Me
CBrF ₂	SMe	Me
CBrF ₂	SCF ₃	Me
CBrF ₂	SO ₂ CF ₃	Me
CBrF ₂	SOCF ₃	NH ₂
CBrF ₂	SC ₆ H ₄ -4-CF ₃	Me
CBrF ₂	SO ₂ C ₆ H ₄ -4-CF ₃	Me
CBrF ₂	NO ₂	Me
SO ₂ Me	SCF ₃	NH ₂
SO ₂ Me	SO ₂ CF ₃	NH ₂
SO ₂ Me	SOCF ₃	NH ₂
SO ₂ Me	NO ₂	Me
SO ₂ Et	NO ₂	Me
SO ₂ Et	SMe	Me

43

44

SO ₂ Et	SCF ₃	Me
SO ₂ Pr-n	SO ₂ CF ₃	Me
SO ₂ Pr-n	SOCF ₃	Me
SO ₂ Pr-n	SCF ₃	NH ₂
SO ₂ Bu-n	SO ₂ CF ₃	NH ₂
SO ₂ Bu-n	SOCF ₃	NH ₂
SO ₂ Bu-n	NO ₂	Me

【0066】

* * 【表18】
第 2 表 (続き)

R	Y	Z
SO ₂ CF ₃	SO ₂ CF ₃	Me
SO ₂ CF ₃	Br	Me
SO ₂ CF ₃	NO ₂	Me
SO ₂ CF ₃	SCF ₃	Me
SO ₂ CF ₃	SO ₂ CF ₃	Me
SO ₂ CF ₃	SOCF ₃	NH ₂
COMe	SC ₆ H ₄ -4-CF ₃	Me
COMe	SO ₂ C ₆ H ₄ -4-CF ₃	Me
COMe	NO ₂	Me
COMe	SCF ₃	NH ₂
COEt	SO ₂ CF ₃	NH ₂
COEt	SOCF ₃	NH ₂
COEt	NO ₂	Me
COPr-n	NO ₂	Me
COPr-n	SMe	Me
COBu-n	SCF ₃	Me
COBu-n	SO ₂ CF ₃	Me
COBu-t	SOCF ₃	Me
COBu-t	SCF ₃	NH ₂
COCF ₃	SO ₂ CF ₃	NH ₂
COCF ₃	SOCF ₃	NH ₂
COCF ₃	NO ₂	Me

【0067】本発明化合物を有害生物防除剤として使用するに当たっては、一般には適当な担体、例えばクレ-、タルク、ペントナイト、珪藻土等の固体担体或いは水、メタノール、エタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩素化炭化水素類、エーテル類、ケトン類、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド等の酸アミド類の液体担体と混用して適用することができ、所望により乳化剤、分散剤、懸濁剤、浸透剤、展着剤、安定剤等を添加し、乳剤、油剤、水和剤、粉剤、粒剤、フロアブル剤等任意の剤型として実用に供することができる。

【0068】又、必要に応じて製剤時又は散布時に他種の除草剤、各種殺虫剤、殺菌剤、植物生長調節剤、共力剤等と混合施用してもよい。本発明化合物の施用薬量は適用場面、施用時期、施用方法、対象有害生物、栽培作物等により差異はあるが、一般には有効成分量としてヘクタール当たり、0.005~50kg程度が適当である。

【0069】次に、本発明の各種製剤の配合割合及び種類を第3表に記載する。

【0070】

【表19】

第 3 表

有効成分 担 体 界面活性剤 他の成分 (補助剤)

乳 剤	1~25	52~95	3~20	0~20
油 剤	1~30	57~99		
フロアブル剤	1~70	10~90	1~20	0~10
水和剤	1~70	15~93	3~10	0~5
粉 剤	0.01~30	67~99.5		0~3
粒 剤	0.01~30	67~99.5		0~8

上記の表中の数値は、重量%を示す。

【0071】施用に際しては、乳剤、油剤、フロアブル剤及び水和剤では所定量の水で希釈して散布し、粉剤及び粒剤は水で希釈することなく、そのまま直接散布する。次に、上記の各製剤中の各成分の例を挙げる。

【0072】乳剤

有効成分 : 本発明化合物

担 体 : キシレン、ジメチルホルムアミド、メチルナフタレン、シクロヘキサノン、ジクロロベンゼン、イソホロン

界面活性剤 : ソルボール2680、ソルボール3005X、ソルボール3353

その他の成分 : ピペロニルブトキサイド、ベンゾトリアゾール

【0073】油剤

有効成分 : 本発明化合物

担 体 : キシレン、メチルセロソルブ、ケロシン

【0074】フロアブル剤

有効成分 : 本発明化合物

担 体 : 水

界面活性剤 : ルノックス1000C、ソルボール3353、ソプロファーFL、ニッポール、アグリソールS-710、リグニンスルホン酸ソーダ

その他の成分 : ザンサンガム、ホルマリン、エチレングリコール、プロピレングリコール

【0075】水和剤

有効成分 : 本発明化合物

担 体 : 炭酸カルシウム、カオリナイト、ジークライトD、ジークライトPFP、珪藻土、タルク

界面活性剤 : ソルボール5039、ルノックス1000C、リグニンスルホン酸カルシウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、ソルボール5050、ソルボール005D、ソルボール5029-0

その他の成分 : カーブレックス#80

【0076】粉剤

有効成分 : 本発明化合物

担 体 : 炭酸カルシウム、カオリナイト、ジークライトD、タルク

その他の成分 : ジイソプロピルホスフェート、カーブレックス#80

【0077】粒剤(1)

有効成分 : 本発明化合物

担 体 : 炭酸カルシウム、カオリナイト、ベントナイト、タルク

その他の成分 : リグニンスルホン酸カルシウム、ポリビニールアルコール

【0078】粒剤(2)〔ベイト剤〕

有効成分 : 本発明化合物

担 体 : 小麦粉、フスマ、コーン・グリット、ジークライトD

その他の成分 : パラフィン、大豆油

【0079】

【実施例】

20 実施例(合成例、製剤例、試験例)

以下、本発明について実施例(合成例、製剤例、試験例)を挙げて具体的に詳述する。

【0080】〔合成例〕本発明に包含される化合物は、以下に示した合成例に基づき製造することができたが、本発明はこれらの化合物のみに限定されるものではない。

【0081】合成例1

3-メトキシ-5-メチル-4-パーフルオロヘキシルチオール-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール(本発明化合物No. 1)

3-ヒドロキシ-5-メチル-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール 1.5g、パーフルオロヘキシルスルフェニルクロリド 3.6g及び四塩化炭素 15mlの混合物を10時間還流した。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄後乾燥し、3-ヒドロキシ-5-メチル-4-パーフルオロヘキシルチオール-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール 2.1gを得た。

【0082】次に、3-ヒドロキシ-5-メチル-4-パーフルオロヘキシルチオール-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール 0.5g、N,N-ジメチルホルムアミド 5mlの溶液に、氷冷下、水素化ナトリウム 0.07gを添加し、室温で2時間攪はんした。この溶液に、氷冷下ヨウ化メチル 0.36g、N,N-ジメチルホルムアミド 2mlの混合物を加え、さらに室温で1晩攪はんした。反応溶液を水に注ぎ、エチルエーテルで抽出後、水洗、乾燥した。溶媒を留去し、残さをヘキサンで処理し目的とする3-メトキシ-5-メチル-4-パーフルオロヘキシルチオール-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール 0.05gを得た。m

p172-174℃

【0083】合成例2

3-ブロモジフルオロメトキシ-5-メチル-4-ニトロ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール(本発明化合物No. 2)

3-ヒドロキシ-5-メチル-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール16.1gを濃硫酸50mlに溶解し、氷冷下、60%硝酸6.1gを加え、室温で一晩攪はんした。反応溶液を水を注ぎ、酢酸エチルで抽出、水洗し硫酸ナトリウム上で乾燥後、溶媒を留去し、得られた粗結晶をイソプロピルエーテルで洗い、3-ヒドロキシ-5-メチル-4-ニトロ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾールを18.1g得た。

【0084】次に、55%水素化ナトリウム2.0gをN, N-ジメチルホルムアミド50mlに懸濁させ、氷冷下、3-ヒドロキシ-5-メチル-4-ニトロ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール10.0gをN, N-ジメチルホルムアミド30mlに溶解させた溶液を加えた。室温で1時間攪はんしたのち、ジブロモジフルオロメタン37g及びヨウ化カリウム0.5gを加え、130℃で1.5時間反応させた。真空下、溶媒を留去し、水を加え、エチルエーテルで抽出、水洗後、硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶媒を留去した後、得られた油状物を高速液体クロマトグラフィーで精製し、3-ブロモジフルオロメトキシ-5-メチル-4-ニトロ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール3.5gを得た。mp 59-62℃

【0085】合成例3

5-アミノ-4-シアノ-3-メトキシ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール(本発明化合物No. 3)

3, 3-ビス(メチルチオ)-2-シアノアクリロニトリル16g、メタノール200mlの溶液に、氷冷下メタノール50mlに溶解したナトリウムメトキシド10.2gを加えた。室温で2.5時間攪はんした後、酢酸20ml及び2, 4, 6-トリクロロフェニルヒドラジン21gを加え、2.5時間還流した。室温まで冷却した後、水を加え析出した結晶を濾取し、水洗、乾燥し、粗生成物を得た。ベンゼン-ヘキサンで再結晶し、目的とする5-アミノ-4-シアノ-3-メトキシ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール1.6gをえた。mp 188.5-190.0℃

【0086】合成例4

5-アミノ-3-メトキシ-4-トリクロロメチルチオ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール(本発明化合物No. 4)

5-アミノ-3-メトキシ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール1gをクロロホルム20mlに溶解し、氷冷下にてトリクロロメチルスルフェニル

ロライド0.64gを滴下した後、室温で1晩攪はんした。析出した固体を濾取し、冷クロロホルムで洗浄し、目的化合物0.5gを得た。融点155.8-163.1℃

【0087】合成例5

4-ホルミル-3-メトキシ-5-メチル-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール(本発明化合物No. 5)

3-メトキシ-5-メチル-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール2gをN, N-ジメチルホルムアミド6mlに溶解し、氷冷下にてオキシ塩化リン1.2gとN, N-ジメチルホルムアミド3mlから調整したピルスマイヤー試薬を滴下した後、室温にて1晩攪はんした。反応混合物を水に注ぎ、希水酸化ナトリウム水溶液を加えてアルカリ性とし、酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下にて濃縮し粗生成物を得た。これを分取薄層クロマトグラフィー(ベンゼン/n-ヘキサン=2/1)にて精製し、目的化合物1gを得た。融点93.8-98.7℃

【0088】合成例6

メチル-5-アミノ-3-メトキシ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール-4-カルボキシレート(本発明化合物No. 6)

ナトリウムメトキシド2.8gをメタノール40mlに溶解し、氷冷下にて、メチル-3, 3-ビス(メチルチオ)-2-シアノアクリレート5gのメタノール溶液(メタノール200ml)に滴下した。室温で15分間攪はんした後、氷冷下にて氷酢酸10mlおよび2, 4, 6-トリクロロフェニルヒドラジン5.2gを加えた。室温で2時間攪はんし、次いで2時間加熱還流した後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣をクロロホルムで抽出した。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し減圧下にて溶媒を留去した。残渣にベンゼンおよびイソプロピルエーテルを加え析出した結晶を濾取し、メチル 5-アミノ-3-メトキシ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール-4-カルボキシレート5.3gを得た。融点211.5-212.5℃。

【0089】合成例7

4-アセチル-3-メトキシ-5-メチル-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール(本発明化合物No. 7)

3-アセトキシ-5-メチル-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール1gを二硫化炭素10mlに溶解し、無水塩化アルミニウム0.84gを加えて5時間加熱還流した後、氷冷下、希塩酸を加え酢酸エチルで抽出し、有機層を水洗、乾燥後、減圧下にて溶媒を留去した。残渣をN, N-ジメチルホルムアミド5mlに溶解し、水素化ナトリウム0.05gを加え室温で30

分撹拌した。ヨウ化メチル1gを加え室温で1晩撹拌した後、減圧下にて溶媒を留去した。残渣をベンゼンで抽出、水洗、乾燥後、減圧下にて濃縮して得られた油状物を分取薄層クロマトグラフィー（ベンゼン/ｎ-ヘキサン=2/1）で精製し、樹脂状の目的化合物200mgを得た。

【0090】¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ ppm): 2.30 (3H, s), 2.49 (3H, s), 4.01 (3H, s), 7.50 (2H, s)

【0091】合成例8

1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ジフルオロメトキシ-5-メチル-4-ニトロピラゾール（本発明化合物No. 8）

N,N-ジメチルホルムアミド100mlに1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ヒドロキシ-5-メチルピラゾール5.7gを溶解させ、炭酸カリウム7.6gを加え、外温80℃で撹拌しつつクロロジフルオロメタンを3時間吹き込んだ。その後、反応混合物を減圧下溶媒除去し、得られた残留物に水を加え、クロロホルムで抽出、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥、活性炭処理をした。溶媒を留去して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離剤：ベンゼン）で精製すると1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ジフルオロメトキシ-5-メチルピラゾール1.8gを淡黄色粘調液体として得た。

【0092】上記で得られた1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ジフルオロメトキシ-5-メチルピラゾール870mgを濃硫酸3mlに溶解させ、氷冷下で撹拌しつつ、濃硝酸253mgを滴下した。この反応混合物を室温で一晩撹拌した後、氷に少しずつ分け、クロロホルムで抽出、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒留去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離剤：ノルマルヘキサン：ベンゼン=2:1）で精製することにより1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ジフルオロメトキシ-5-メチル-4-ニトロピラゾール720mgを粘調液体として得た。

【0093】¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ ppm): 2.44 (3H, s), 6.94 (1H, t, J=7.0Hz), 7.67 (2H, s)

【0094】合成例9

4-ブromo-1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-メトキシ-5-メチルピラゾール（本発明化合物No. 9）

1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-メトキシ-5-メチルピラゾール0.49gを酢酸5mlに溶解させ、室温で撹拌しつつ臭素0.24gを滴下した。この反応混合物を室温でさらに2時

間撹拌し、一晩静置した。酢酸を留去した残留物に水を加え、酢酸エチルで抽出、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離剤：ベンゼン）で精製することにより、4-ブromo-1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-メトキシ-5-メチルピラゾール0.5gを無色結晶として得た。融点64.5~65.5℃

10 【0095】合成例10

3-メトキシ-5-メチル-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-4-{(4-トリフルオロメチルフェニル)チオ}ピラゾール（本発明化合物No. 10）及び3-メトキシ-5-メチル-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-4-{(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホニル}ピラゾール（本発明化合物No. 11）

3-メトキシ-5-メチル-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)ピラゾール0.86gを四塩化炭素5mlに溶解させ、氷冷下撹拌しつつ4-トリフルオロメチルフェニルスルフェニルクロライド0.75gを加えた後、室温で一晩撹拌した。その後、反応混合物をクロロホルムで希釈し、希NaOH水溶液及び水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し溶媒を留去した。得られた残留物をノルマルヘキサンで洗浄することにより、3-メトキシ-5-メチル-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-4-{(4-トリフルオロメチルフェニル)チオ}ピラゾール0.41gを無色結晶として得た。融点150~152℃。

30 【0096】上記で得た3-メトキシ-5-メチル-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-4-(4-トリフルオロメチルフェニルチオ)ピラゾール0.3gをジクロロメタン5mlに溶解させ、氷冷下撹拌しつつm-クロロ過安息香酸0.22gを加え、室温で1時間半撹拌した。その後この反応混合物をジクロロメタンで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し溶媒を留去した。得られた残留物を分取薄層クロマトグラフィーにより精製すると3-メトキシ-5-メチル-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-4-(4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル)ピラゾール0.15gが無色アモルファスとして得られた。

【0097】¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ ppm): 2.37 (3H, s), 3.94 (3H, s), 7.49 (2H, s), 7.78 (2H, d, J=8.3Hz), 8.16 (2H, d, J=8.3Hz)

【0098】合成例11

5-アミノ-1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-ニトロ-3-テトラフルオロ

51

エトキシピラゾール (本発明化合物No. 12)
5-アミノ-1-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ヒドロキシピラゾール1.0 gをN, N-ジメチルホルムアミド10mlに溶解させ、炭酸カリウム1.3 gを加えて90℃で攪拌しつつテトラフルオロエチレンを1時間吹き込んだ。90℃でさらに2時間半攪拌した後、反応混合物に氷を加え、酢酸エチルで抽出、水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離剤: クロロホルム) により精製すると5-アミノ-1-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-テトラフルオロエトキシピラゾール0.61 gを得た。

【0099】上記で得られた5-アミノ-1-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-テトラフルオロエトキシピラゾール0.61 gを濃硫酸5mlに溶解させ、氷冷下で攪拌しつつ濃硝酸0.16 gを滴下し、室温で4時間攪拌した。この反応混合物を一晩静置した後、氷にあげ、析出した結晶を濾取した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離剤: クロロホルム) で精製することにより5-アミノ-1-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-ニトロ-3-テトラフルオロエトキシピラゾール0.35 gを無色結晶として得た。融点165~170℃

【0100】合成例12

1-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-メトキシ-4-ニトロ-5-テトラフルオロエトキシピラゾール (本発明化合物No. 13)
2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メトキシ-3(2H)-ピラゾロン1.47 gをN, N-ジメチルホルムアミド10mlに溶解させ、炭酸カリウム1.86 gを加えて90℃で攪拌しつつテトラフルオロエチレンを1時間半吹き込んだ。放冷後、反応混合物に氷を加え、酢酸エチルで抽出、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルで濾過すると粗製の1-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-メトキシ-5-テトラフルオロエトキシピラゾール1.05 gを褐色油状物質として得た。

【0101】上記で得られた1-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-メトキシ-5-テトラフルオロエトキシピラゾール0.99 gを濃硫酸5mlに溶解させ、氷冷下で攪拌しつつ濃硝酸0.15 gを滴下し、室温で一晩攪拌した。反応混合物を氷にあげ、酢酸エチルで抽出、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後溶媒を留去した。残留物を分取用高速液体クロマトグラフィーにより精製すると1-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-メトキシ-4-ニトロ-5-テトラフルオロ

52

エトキシピラゾール0.26 gを無色結晶として得た。
融点113.9~122.3℃

【0102】合成例13

5-アミノ-3-ジフルオロメトキシ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4-{(4-トリフルオロメチルフェニル)チオ}ピラゾール (本発明化合物No. 14) および5-アミノ-3-ジフルオロメトキシ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4-{(4-トリフルオロメチル)スルホニル}ピラゾール (本発明化合物No. 15)

5-アミノ-3-ヒドロキシ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)ピラゾール3.43 gをクロロホルム50mlに溶解させ、氷冷下で攪拌しつつ、4-トリフルオロメチルフェニルスルフェニルクロライド3.2 gを滴下し、室温で3時間半攪拌した。溶媒を留去し、ベンゼン-ノルマルヘキサンで再結晶することにより5-アミノ-3-ヒドロキシ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4-(4-トリフルオロメチルフェニルチオ)ピラゾール4.03 gを肌色結晶として得た。

【0103】上記の5-アミノ-3-ヒドロキシ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4-(4-トリフルオロメチルフェニルチオ)ピラゾール2.36 gをN, N-ジメチルホルムアミド20mlに溶解させ、炭酸カリウム1.8 gを加え、70~80℃で攪拌しつつクロロジフルオロメタンを5時間半吹き込んだ。放冷後、反応混合物に氷を加え、酢酸エチルで抽出、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離剤: ベンゼン: ノルマルヘキサン=2:1) で精製すると、5-アミノ-3-ジフルオロメトキシ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4-{(4-トリフルオロメチルフェニル)チオ}ピラゾール0.59 gを茶色アモルファスとして得た。

【0104】¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ ppm): 4.12 (2H, brs), 7.04 (1H, t, J=7.3 Hz), 7.21 (2H, d, J=8.6 Hz), 7.52 (2H, d, J=8.5 Hz), 7.53 (2H, s)

上記で得られた5-アミノ-3-ジフルオロメトキシ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4-(4-トリフルオロメチルチオ)ピラゾール0.59 gをジクロロメタン7mlに溶解させ、氷冷下で攪拌しつつm-クロロ過安息香酸0.36 gを加え、室温で1時間攪拌した。この反応混合物をジクロロメタンで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物を分取用薄層クロマトグラフィーにより精製すると5-アミノ-3-ジフルオロメトキシ-1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4-(4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル)ピラゾール0.39 gが淡黄色結晶とし

て得られた。融点61.3~67.1℃

【0105】合成例14

1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-ニトロ-3-トリフルオロメタンスルホニルオキシピラゾール(本発明化合物No. 16)

1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ヒドロキシ-5-メチルピラゾール1.0gを濃硫酸5mlに溶解させ、氷冷下で攪拌しつつ濃硝酸0.34gを滴下し室温で一晩攪拌した。反応混合物を氷にあげ、酢酸エチルで抽出、水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物をノルマルヘキサンで洗浄することにより粗製の1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ヒドロキシ-5-メチル-4-ニトロピラゾール0.75gを茶色結晶として得た。

【0106】上記で得られた1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ヒドロキシ-5-メチル-4-ニトロピラゾール0.53gをベンゼン7mlに溶解させ、ピリジン0.18gを加えて室温で攪拌しつつ無水トリフルオロメタンスルホン酸0.63gを滴下し、さらに室温で10分間攪拌した。この反応混合物をベンゼンで希釈し、水、希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルで濾過すると1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-ニトロ-3-トリフルオロメタンスルホニルオキシピラゾール0.69gを茶色結晶として得た。融点138~140℃

【0107】合成例15

1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ジフルオロメトキシ-5-メチル-4-メチルチオピラゾールの合成(本発明化合物No. 69)
ノルマルヘキサン70mlに4-ブロモ-1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ジフルオロメトキシ-5-メチルピラゾール5.6gを溶解させ、-40℃に冷却して、ノルマルブチルリチウム(1.57Mヘキサン溶液)11mlをゆっくり滴下した後、同温度で20分間攪拌した。これにノルマルヘキサン2mlに溶解させたジメチルジスルフィド1.56gをゆっくり滴下し、徐々に室温まで上昇させて室温で一晩攪拌した。反応液を氷水にあげ、クロロホルムで抽出、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後溶媒を減圧下で除去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:クロロホルム/ノルマルヘキサン=1/4)にて精製し、目的の1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ジフルオロメトキシ-5-メチル-4-メチルチオピラゾール3.72gを無色粘稠液体として得た。(n_D²⁰=1.5153)

【0108】合成例16

1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ジフルオロメトキシ-5-メチル-4-メチルスルフィニルピラゾールの合成(本発明化合物No. 70)

塩化メチレン50mlに粗製の1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ジフルオロメトキシ-5-メチル-4-メチルチオピラゾール8.9gを溶解させ、氷冷下で攪拌しつつメタクロロ安息香酸2.04gを加え、室温で4時間攪拌した。その後反応液を塩化メチレンで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧下で除去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:クロロホルム)にて精製し、目的の1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ジフルオロメトキシ-5-メチル-4-メチルスルフィニルピラゾール2.58gを無色粘稠液体として得た。

【0109】¹H-NMR(CDC1₃, TMS, δ) 2.32(3H, s), 3.10(3H, s), 7.07(1H, t, J=7.2Hz), 7.80(2H, s)

【0110】合成例17

1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ジフルオロメトキシ-4-トリフルオロメチルチオ-5-メチルピラゾールの合成(本発明化合物No. 71)

塩化メチレン20mlに1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ジフルオロメトキシ-5-メチル-4-メチルスルフィニルピラゾール2.58gを溶解させ、無水トリフルオロ酢酸2.5mlを加え、30分間加熱還流した後、放冷して溶媒を減圧下で除去した。得られた残渣をメタノール(30ml)、トリエチルアミン(30ml)の混合溶液に溶解させ、1~2分攪拌した後減圧下で溶媒を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解させ、飽和塩化アンモニウム水溶液で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下で溶媒を除去した。得られた残渣をN,N-ジメチルホルムアミド5mlに溶解させ、これを水素化ナトリウム0.27gを懸濁させ、氷冷したN,N-ジメチルホルムアミド20mlに滴下し5分間攪拌した後、S-トリフルオロメチルジベンゾチオフェニウムトリフレート2.4gを加え、さらに30分間攪拌した。反応液を氷水にあげ、クロロホルムで抽出、無水硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒を減圧下で除去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:クロロホルム/ノルマルヘキサン=1/8)にて精製し、目的の1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ジフルオロメトキシ-4-トリフルオロメチルチオ-5-メチルピラゾール1.35gを無色粘稠液体と

して得た。

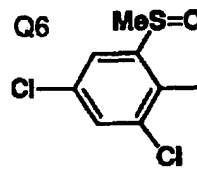
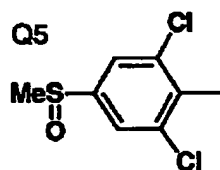
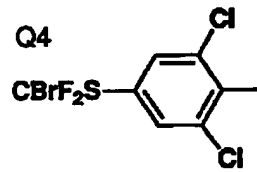
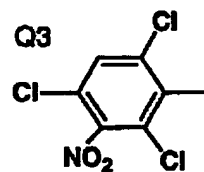
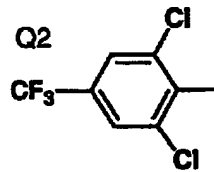
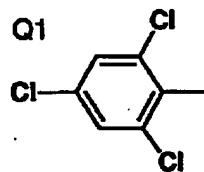
($n_D^{20} = 1.4801$)

上記合成例に示したいずれかの方法に準じて製造した化合物を第4表に示す。なお、第4表中のQ1~Q6は次*

*の式で表される基である。

[0111]

[化15]



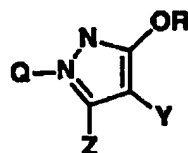
[0112] (第4表)

[0113]

[化16]

※ [0114]

[表20]



30

で表される化合物

※

No.	Q	R	Y	Z	融点(°C)
17	Q1	CHF ₂	Br	CH ₃	oil
18	Q1	CHF ₂	SO ₂ C ₆ H ₄ -4-CF ₃	NH ₂	61.3-67.7
19	Q1	CHF ₂	NO ₂	CH ₃	oil
20	Q1	CH ₂ CF ₃	NO ₂	CH ₃	123-124
21	Q1	CH ₃	I	CH ₃	95-97
22	Q1	CH ₃	NO ₂	OCHF ₂	125-131
23	Q1	CH ₃	SC ₆ H ₅	CH ₃	125-129
24	Q1	CH ₃	SC ₆ H ₅	NH ₂	154.5-156
25	Q1	CH ₃	SOC ₆ H ₅	NH ₂	74-78
26	Q1	CH ₃	SOC ₆ H ₅	CH ₃	oil
27	Q1	CH ₃	SO ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	122-123.5
28	Q1	CH ₃	SO ₂ C ₆ H ₅	NH ₂	156-158
29	Q1	CH ₃	SC ₆ H ₄ -4-Cl	CH ₃	110-115

[0115]

50 [表21]

第 4 表 (続き)

No.	Q	R	Y	Z	融点(°C)
30	Q1	CH ₃	SC ₆ H ₄ -4-Cl	NH ₂	162-166
31	Q1	CH ₃	SOC ₆ H ₄ -4-CF ₃	CH ₃	樹脂状
32	Q1	CH ₃	SC ₆ H ₄ -3-CF ₃	CH ₃	108.5-111
33	Q1	CH ₃	SOC ₆ H ₄ -3-CF ₃	CH ₃	樹脂状
34	Q1	CH ₃	SO ₂ C ₆ H ₄ -3-CF ₃	CH ₃	樹脂状
35	Q1	CH ₃	SO ₂ C ₆ H ₃ -2,4-F ₂	CH ₃	199-207
36	Q1	CH ₃	SOC ₆ H ₃ -2-Cl-4-NO ₂	CH ₃	192.8-193
37	Q1	CH ₃	SO ₂ C ₆ H ₃ -2-Cl-4-NO ₂	CH ₃	205.7-207.9
38	Q1	CH ₃	SC ₆ F ₁₁	NH ₂	oil
39	Q1	CH ₃	SCH ₃	CH ₃	57-67
40	Q2	CHF ₂	Br	CH ₃	oil
41	Q2	CHF ₂	SO ₂ C ₆ H ₄ -4-Cl	CH ₃	115.4-117.5
42	Q2	CF ₂ CHF ₂	NO ₂	CH ₃	82-85
43	Q2	CHF ₂	SOC ₆ H ₄ -4-CF ₃	CH ₃	40.9-45
44	Q2	CHF ₂	SO ₂ C ₆ H ₄ -4-CF ₃	CH ₃	43.2-45.9
45	Q2	CH ₃	NO ₂	CH ₃	115-117
46	Q2	CH ₃	NO ₂	NH ₂	240-245
47	Q2	CH ₃	NO ₂	OCBrF ₂	95.3-100.9
48	Q2	CH ₃	NO ₂	OCHF ₂	124.8-129.8
49	Q2	CH ₃	NO ₂	CF ₃	94.5-95.3
50	Q2	CH ₃	SC ₆ H ₄ -4-OCF ₃	CH ₃	112.4-116.6
51	Q2	CH ₃	SOC ₆ H ₄ -4-OCF ₃	CH ₃	oil

【0116】

【表22】

第 4 表 (続き)

No.	Q	R	Y	Z	融点(°C)
52	Q2	CH ₃	SO ₂ C ₆ H ₄ -4-OCF ₃	CH ₃	150.1-152.5
53	Q2	CH ₃	SC ₆ H ₃ -2,4-F ₂	CH ₃	140-146.2
54	Q2	CH ₃	SOC ₆ H ₃ -2,4-F ₂	CH ₃	樹脂状
55	Q2	CH ₃	SO ₂ C ₆ H ₄ -4-Br	CH ₃	200.6-202.4
56	Q2	CH ₃	SOC ₆ H ₄ -4-CF ₃	CH ₃	107.8-108.6
57	Q2	CH ₃	SO ₂ C ₆ H ₄ -4-CF ₃	CH ₃	150.6-154.4
58	Q2	CH ₃	SO ₂ C ₆ H ₄ -4-NO ₂	CH ₃	187.9-191.2
59	Q2	CH ₃	SOC ₆ H ₄ -3-CF ₃	CH ₃	168.3-172.3
60	Q2	CH ₃	SO ₂ C ₆ H ₄ -3-CF ₃	CH ₃	142.3-147.9
61	Q2	Et	NO ₂	CH ₃	95-100
62	Q2	Et	NO ₂	NH ₂	180-185
63	Q2	SO ₂ CH ₃	NO ₂	CH ₃	154-156
64	Q2	SO ₂ CH ₃	Br	CH ₃	152-155
65	Q3	CHF ₂	NO ₂	CH ₃	143-147
66	Q4	CH ₃	Br	CH ₃	樹脂状
67	Q5	CH ₃	Br	CH ₃	樹脂状
68	Q6	CH ₃	Br	CH ₃	樹脂状
72	Q1	CH ₃	SOCH ₃	CH ₃	樹脂状

	59				60
73	Q1	CH ₃	SCBrF ₂	CH ₃	137-139
74	Q1	CH ₃	SO ₂ CBrF ₂	CH ₃	樹脂状
75	Q1	CH ₃	SCHF ₂	CH ₃	98-101
76	Q1	CH ₃	SCF ₃	CH ₃	116-121

【0117】

* * 【表23】
第 4 表 (続き)

No.	Q	R	Y	Z	融点(°C)
77	Q1	CH ₃	SOCF ₃	CH ₃	122-124.5
78	Q1	CH ₃	SO ₂ CF ₃	CH ₃	85.5-88
79	Q2	CH ₃	SCF ₃	CH ₃	n _D ²⁰ =1.5153
80	Q2	CH ₃	SOCF ₃	CH ₃	n _D ²⁰ =1.5044
81	Q2	CH ₃	SO ₂ CF ₃	CH ₃	127.2-129.1
82	Q2	CHF ₂	SOCF ₃	CH ₃	59-63
83	Q2	CHF ₂	SO ₂ CF ₃	CH ₃	樹脂状
84	Q2	CH ₃	COCF ₃	CH ₃	樹脂状
85	Q2	CHF ₂	COCF ₃	CH ₃	樹脂状

【0118】第4表中の化合物No. 72, No. 74, No. 83, No. 84, No. 85の¹H-NMRスペクトルは下記のとおりである。

化合物No. 72

NMR (CDCl₃, δ値, ppm): 2.21 (3H, s), 3.08 (3H, s), 4.00 (3H, s), 7.56 (2H, s)

化合物No. 74

NMR (CDCl₃, δ値, ppm): 2.32 (3H, s), 4.02 (3H, s), 7.56 (2H, s)

化合物No. 83

NMR (CDCl₃, δ値, ppm): 2.40 (3H, s), 7.04 (1H, t, J=7.1Hz), 7.84 (2H, s)

化合物No. 84

NMR (CDCl₃, δ値, ppm): 2.37 (3H, s), 4.01 (3H, s), 7.80 (2H, s)

化合物No. 85

NMR (CDCl₃, δ値, ppm): 2.42 (3H, ※

※s), 7.08 (1H, t, J=7.2Hz), 7.83 (2H, s)

【0119】〔製剤例〕次に、本発明化合物を有効成分とする有害生物防除剤の製剤例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下の製剤例において、「部」は重量部を意味する。

【0120】製剤例1 乳 剤

本発明化合物	5部
キシレン	70部
N,N-ジメチルホルムアミド	20部
ソルボール2680	5部

(非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物: 東邦化学工業(株) 商品名)

以上を均一に混合して乳剤とする。

【0121】使用に際しては、上記乳剤を50~20000倍に希釈して有効成分量がヘクタール当たり0.05~50kgになるように散布する。

【0122】

製剤例2 水和剤

本発明化合物	25部
ジークライトPFP	66部

(カオリナイトとセリサイトの混合物: ジークライト工業(株) 商品名)

ソルボール5039	4部
-----------	----

(アニオン性界面活性剤: 東邦化学工業(株) 商品名)

カープレックス#80	3部
------------	----

(ホワイトカーボン: 塩野義製薬(株) 商品名)

リグニンスルホン酸カルシウム	2部
----------------	----

以上を均一に混合粉砕して水和剤とする。

000倍に希釈して有効成分量がヘクタール当たり0.

【0123】使用に際しては、上記水和剤を50~20000倍に希釈して有効成分量がヘクタール当たり0.05~50kgになるように散布する。

【0124】製剤例3 油 剤

本発明化合物 10部
メチルセルソルブ 90部
以上を均一に混合して油剤とする。使用に際しては、上記油剤を有効成分量がヘクタール当たり0.005~50kgになるように散布する。

【0125】製剤例4 粉 剤

本発明化合物 3.0部
カーブレックス#80 0.5部
(ホワイトカーボン:塩野義製薬(株)商品名)
クレー 95部
リン酸ジイソプロピル 1.5部
以上を均一に混合粉碎して粉剤とする。

【0126】使用に際しては、上記粉剤を有効成分量がヘクタール当たり0.005~50kgになるように散布する。

【0127】製剤例5 粒 剤

本発明化合物 5部
ベントナイト 54部
タルク 40部
リグニンスルホン酸カルシウム 1部
以上を均一に混合粉碎して少量の水を加えて攪拌混合し、押出式造粒機で造粒し、乾燥して粒剤とする。

【0128】使用に際しては、上記粒剤を有効成分量がヘクタール当たり0.005~50kgになるように散布する。

【0129】製剤例6 フロアブル剤

本発明化合物 35部
ソルポール3353 10部
(非イオン性界面活性剤:東邦化学工業(株)商品名)
ルノックス1000C 0.5部
(陰イオン界面活性剤:東邦化学工業(株)商品名)
1%ザンサンガム水溶液 20部
(天然高分子)
水 4.5部

有効成分(本発明化合物)を除く上記の成分を均一に溶解し、次いで本発明化合物を加えよく攪拌した後、サンドミルにて湿式粉碎してフロアブル剤を得る。

【0130】使用に際しては、上記フロアブル剤を50~20000倍に希釈して有効成分量がヘクタール当たり0.005~50kgになるように散布する。

〔試験例〕次に、本発明化合物の有害生物防除剤としての有用性について、以下の試験例において具体的に説明する。

【0131】

試験例1 トビイロウンカに対する殺虫試験

明細書に記載された本発明化合物の5%乳剤(化合物によって25%水和剤を供試)を展着剤の入った水で希釈して、1000ppm濃度の薬液に調製した。この薬液を1/20,000アールのポットに植えたイネの茎葉

に十分量散布した。風乾燥後、円筒をたて、トビイロウンカの2令幼虫をポット当たり、10頭放虫し、蓋をし、恒温室に保管した。調査は6日経過後に行い死虫率を下記の計算式から求めた。尚、試験は2区制で行なった。

【0132】

死虫率(%) = (死虫数/放虫数) × 100

その結果、以下の化合物が100%の死虫率を示した。

本発明化合物: No. 8, 12, 17, 19, 20, 21, 40, 42, 45, 61, 71, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84

【0133】

試験例2 ニジユウヤホシテントウに対する殺虫試験

明細書に記載された本発明化合物の5%乳剤(化合物によっては25%水和剤を供試)を展着剤の入った水で希釈して、1000ppm濃度の薬液に調整しこの薬液中にトマトの葉を約10秒間浸漬し、風乾燥後シャーレに入れ、この中にニジユウヤホシテントウ2令幼虫をシャーレ当たり10頭を放虫し、蓋をして25℃恒温室に収容し、6日間経過後の死虫率を下記の計算式から求めた。尚、試験は2区制で行なった。

【0134】

死虫率(%) = (死虫数/放虫数) × 100

その結果、以下の化合物が100%の死虫率を示した。

本発明化合物: No. 11, 17, 21, 24, 28, 31, 33, 38, 51, 56, 71, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 82, 83, 84, 85

【0135】

試験例3 モモアカアブラムシに対する殺虫試験

直径3cmのシャーレに湿った濾紙を敷き、その上にギヤベツの葉をのせた。このギヤベツ葉に、回転式散布塔を用いて2.0mg/cm²の薬液を散布した。供試した薬液は、明細書に記載された本発明化合物の5%乳剤(化合物によっては25%水和剤を供試)を展着剤の入った水で希釈して1000ppm濃度に調整したものをを用いた。風乾燥後、シャーレあたり10頭のモモアカアブラムシ1令幼虫を接種し、25℃恒温室に収容し6日間経過後の死虫率を下記の計算式から求めた。なお試験は4反復制で行なった。

【0136】

死虫率(%) = (死虫数/放虫数) × 100

その結果、以下の化合物が100%の死虫率を示した。

本発明化合物: No. 80, 81, 82

【0137】

試験例4 ナミハダニに対する殺ダニ効力試験

インゲンの葉をリーフパンチを用いて径3.0cmの円形に切り取り、径7cmのスチロールカップ上の湿った濾紙上に置いた。これにナミハダニ幼虫を1葉当たり10頭接種した。明細書に記載された本発明化合物の5%

63

乳剤（化合物によっては25%水和剤を供試）を展着剤の入った水で希釈して、1000ppm濃度の薬液に調整しこの薬液をスチロールカップ当たり2mlずつ回転式散布塔を用いて散布し、25℃の恒温室に収容し、96時間経過後の死虫率を下記の計算式から求めた。尚、試験は2区制で行なった。

【0138】

$$\text{死虫率}(\%) = (\text{死虫数} / \text{放虫数}) \times 100$$

64

その結果、以下の化合物が100%の死虫率を示した。

本発明化合物：No. 74, 77, 78, 83

【0139】

【発明の効果】本発明化合物は多くの農業害虫、ハダニ類に対して優れた殺虫・殺ダニ活性を有し、かつ哺乳類、魚類及び益虫に対してはほとんど悪影響を及ぼさない。従って、本発明化合物は、有用な有害生物防除剤を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 D 231/52

(72) 発明者 沼田 達雄

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 梅原 利之

埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470 日産
化学工業株式会社生物科学研究所内

(72) 発明者 工藤 正毅

埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470 日産
化学工業株式会社生物科学研究所内

(72) 発明者 井上 洋一

埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470 日産
化学工業株式会社生物科学研究所内

